

PROGRAMME

N° 540.

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3^e ET 4^e EXAMENS

et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 31 juillet 1893

PAR

O. AZAÏS

Né à Blomac (Aude)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1893

PROFESSEURS

MM. J.-E. DIACON * (I. P.  { <i>Histoire naturelle des médicaments.</i> <i>Botanique.</i>		
N.....		
N.....		<i>Physique</i>
N.....		<i>Pharmacie.</i>

MM. MASSOL, chargé du cours *Physique.*
 GAY, agrégé, chargé du cours *Pharmacie galénique.*
 ASTRE, chargé du cours *Chimie minérale.*
 IMBERT, chargé du cours *Minéralogie et Hydrologie.*
 PLANCHON, chargé du cours *Matière médicale.*
 GAY, agrégé *Organographie.*
 ASTRE, agrégé *Pharmacie chimique.*

MM. G. MASSOL (A.).

F. GAY. (A. .

C. ASTRE (A. , chargé des fonctions.

NOTA.—L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PERE

A MA MERE

A MON FRÈRE

O. AZAÏS.

A tous mes Parents

A mes Maîtres

A mes Amis

O. AZAÏS.

PROGRAMME

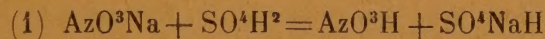
DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

ACIDE AZOTIQUE



Préparation.— Obtenu en décomposant l'azotate de soude par l'acide sulfurique.

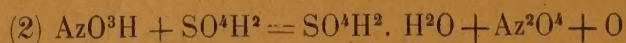


L'opération se fait dans une cornue en verre bouchée à l'émeri, à laquelle on adapte un récipient. On chauffe doucement, l'acide azotique vient se condenser dans la cornue qu'il faut avoir soin de refroidir.

On ne doit pas employer de bouchons pour cet appareil, parce que l'acide azotique attaque le liège avec énergie.

Il y a production de vapeurs nitreuses au commencement

et à la fin de l'opération ; les premières proviennent de l'action déshydratante de l'acide sulfurique sur l'acide azotique.



Les secondes proviennent de la décomposition des dernières traces d'acide azotique sous l'influence de l'élévation de température en eau et vapeurs nitreuses.

Nota.— Théoriquement, on devrait employer moitié moins d'acide sulfurique que dans l'équation (1) ; seulement, à la température à laquelle on devrait opérer, pour qu'il en soit ainsi (600°), l'acide azotique se décomposerait en H^2O et Az^2O^4 .

Impuretés.— L'acide azotique, préparé comme il vient d'être dit, renferme certaines impuretés :

1° Un peu d'acide sulfurique et de sulfate de soude entraînés à la distillation. On les reconnaît par le chlorure de baryum, lequel donne un précipité de sulfate de baryte.

2° Des composés nitreux, qui se forment, comme nous l'avons vu, au commencement et à la fin de l'opération. On les reconnaît en traitant par le dichromate de potasse et de l'acide sulfurique ; on a une coloration verte.

3° Du chlore, que l'on reconnaît en traitant par le nitrate d'argent ; on a un précipité de chlorure d'argent.

4° De l'iode provenant des impuretés de nitrate de soude du Chili. On le reconnaît en saturant l'acide par une solution de carbonate de potasse ; on introduit dans un tube, on ajoute un peu d'acide sulfurique et on agite le mélange ; il se dégage de l'iode qui colore le papier amidonné en bleu.

5° De la nitro-benzine provenant de l'essence de mirbane (essence d'amandes amères + nitro-benzine). On la reconnaît

à l'odeur d'essence d'amandes amères que dégage l'acide azotique lorsqu'on le traite par une base.

Purification. — On prend 2 kilogr. d'acide azotique du commerce que l'on introduit dans un flacon bouché à l'émeri, on verse goutte à goutte une solution saturée de NO^3Ag jusqu'à ce que l'on n'ait plus de précipité; on ajoute ensuite 20 gr. d'azotate de baryte en poudre et on laisse en contact pendant 12 heures. On laisse déposer le chlorure d'argent et le sulfate de baryte formés et l'on siphonne le liquide. On filtre sur de l'amianté; on distille dans une cornue avec 20 gr. de dichromate de potasse (lequel a pour but de détruire les composés nitreux).

Il faut avoir soin de ne pas distiller complètement, afin de ne pas détruire les nitrates des métaux proprement dits (fer, zinc) qui le souillent parfois. Toutes les impuretés ainsi que les produits ajoutés se retrouvent dans la cornue.

Propriétés physiques. — L'acide azotique pur, sans mélange d'eau, que l'on appelle acide azotique normal, est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur très caustique. Il colore la peau en jaune et désorganise les tissus. Sa densité est de 1.52. Il bout à 86° en se décomposant partiellement; il y a formation d'eau aux dépens de la partie de l'acide azotique décomposée et combinaison de cette eau avec l'acide non altéré.

L'acide azotique normal AzO^3H est soluble dans l'eau et forme avec cette dernière un hydrate défini ayant pour formule $\text{AzO}^3\text{H}, 3\text{H}^2\text{O}$; c'est cet hydrate qui constitue l'acide azotique officinal. Il a une densité de 1.42. Sa stabilité est plus grande que celle de l'acide azotique normal.

Propriétés chimiques. — C'est un oxydant énergique. La

plupart des métalloïdes s'emparent de son oxygène et se transforment en acides.

Les métaux, à l'exception de l'or et du platine, sont transformés en oxydes, lesquels donnent des azotates avec l'acide non décomposé.

L'acide normal agit souvent moins énergiquement que l'acide azotique officinal. Le fer, par exemple, réagit énergiquement sur l'acide étendu et reste inaltéré dans l'acide concentré. De plus, si on le laisse en contact pendant quelque temps avec l'acide concentré, il n'est plus attaqué par l'acide étendu : on dit que le fer est devenu *passif*; il suffit de toucher ce fer passif avec un fil de platine, de cuivre ou même de fer non passif pour que l'attaque ait lieu immédiatement.

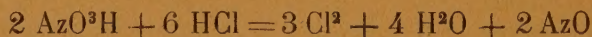
L'or et le platine, qui ne sont pas attaqués par l'acide azotique seul, le sont par un mélange de :

Acide azotique officinal 80 gr.

Eau distillée. 20 —

Acide chlorhydrique officinal. . . 300 —

que l'on désigne sous le nom d'eau régale; ce mélange dégage du chlore d'après la réaction :



le Cl s'empare de l'hydrogène de H^2O , l'O devient libre et se porte sur les substances oxydables en contact avec l'eau régale.

Usages. — L'acide azotique officinal est employé comme caustique.

On l'emploie à l'intérieur sous forme de limonade nitrique :

Acide azotique officinal dilué au 100^{me}. . . 20 gr.

Eau distillée. 855 —

Sirop de sucre. 125 —

On a encore employé l'acide azotique alcoolisé; il se pro-

duit un éther nitrique et nitreux qui donne à la solution une odeur de pomme reinette.

Conseillé en fumigations comme désinfectant; on place dans une capsule du charbon de bois, qu'on arrose avec de l'acide azotique; ces fumigations ne sont guère employées; on leur préfère les vapeurs nitreuses.

CARBONATE DE SOUDE



Préparation. — On prépare dans l'industrie le carbonate de soude par le procédé Leblanc, lequel consiste à décomposer, sous l'influence de la chaleur, le sulfate de soude par un mélange de charbon et de carbonate de calcium.

Théorie. — Le charbon transforme le $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ en sulfure.



D'autre part, $\text{CO}^3 \text{Ca}$, sous l'influence de la chaleur, est décomposé en CaO et CO^2 .

Na^2S et CaO formés réagissent l'un sur l'autre et donnent par double décomposition du sulfure de calcium (CaS) et de l'oxyde de sodium (Na^2O). Ce dernier s'empare de l' CO^2 et donne du $\text{CO}^3 \text{Na}^2$. Quant au CaS , il forme avec l'excès CaO un oxysulfure de calcium insoluble. On dissout le carbonate de soude dans l'eau (les autres composés étant insolubles) et on purifie.

Purification. — On prend :

Carbonate de soude sec du commerce. . . 1000 grammes
Eau distillée. 2000 —

On dissout ce sel dans l'eau à chaud, on filtre la solution et on met à cristalliser dans un lieu frais. Après 24 heures de

repos, on décante l'eau-mère, on met les cristaux à égoutter, et on les essuie rapidement dans des doubles de papier à filtrer blanc. Aussitôt qu'ils commencent à s'effleurir, on les enferme dans des flacons bouchés.

Le carbonate de soude pur est incolore; si on le dissout dans l'acide azotique dilué, la solution doit présenter les caractères suivants:

1° Par l'azotate d'argent, on ne doit pas avoir de trouble (ne contient ni chlore, ni hydrogène sulfuré).

2° Ne doit pas se troubler par l'azotate de baryte (ne contient pas d'acide sulfurique).

3° Elle ne se trouble ni ne se colore à chaud par le molybdate d'ammoniaque (ne contient pas d'acide phosphorique).

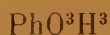
4° Ne doit pas rougir le sulfocyanate de potasse (fer).

Propriétés. — Le carbonate de soude cristallisé renferme 69,24 d'eau pour 100; il est soluble dans l'eau 1 p. 6 à + 15° et 0 p. 22 à + 100°; soluble dans environ son poids de glycérine.

Il est insoluble dans l'alcool absolu. Maintenu à la température de 34°, il subit la fusion aqueuse. Il s'effleurit à l'air, en perdant cinq équivalents d'eau. A 100° il devient anhydre; il peut alors former avec l'eau plusieurs hydrates, dont le mieux défini est celui qui contient 10 équivalents d'eau.

Le carbonate de sodium favorise l'oxydation des matières destinées à être brûlées. En outre, il neutralise les acides libres que l'alimentation introduit dans l'organisme.

ACIDE PHOSPHOREUX



Préparation. — L'acide phosphoreux s'obtient en décomposant le trichlorure de phosphore par l'eau.



Quand la réaction est terminée, on chauffe le liquide pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est formé en même temps, et l'on évapore à consistance sirupeuse.

Il est avantageux de produire le trichlorure de phosphore et, simultanément, de le décomposer par l'eau.

On introduit dans un ballon 50 grammes de phosphore et 120 grammes d'eau, on chauffe légèrement de manière à fondre le phosphore sous la couche d'eau. On enfonce dans le liquide, jusqu'au contact du phosphore, un tube de verre amenant un courant de chlore. Le chlore s'unit au phosphore et le trichlorure formé réagit instantanément sur l'eau. On doit donc maintenir constamment cette dernière en excès. Dès que tout le phosphore a disparu, on évapore le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine ; l'acide chlorhydrique dissous se dégage. Pour le chasser entièrement, il est nécessaire de pousser l'évaporation jusqu'à ce que de l'hydrogène phosphoré, provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux, commence à se dégager.

Il se forme également de l'acide phosphoreux par l'oxyda-

tion lente du phosphore à l'eau humide. Pour éviter l'inflammation du phosphore, on place les bâtons de phosphore dans des tubes en verre effilés à une extrémité et ouverts à l'autre.

L'acide phosphoreux, obtenu dans ces conditions, contient de l'acide phosphorique et un quinzième environ d'acide hypophosphorique ; on désigne ordinairement ce mélange sous le nom d'acide phosphatique.

On obtient l'acide phosphoreux cristallisé en concentrant sa solution aqueuse et refroidissant.

Propriétés. — C'est un réducteur énergique, mais il ne réduit pas les sels de cuivre.

L'acide phosphoreux est di-acide ; il peut, par conséquent, donner deux espèces de sels : des phosphites acides $\text{PhO}^3\text{H}^2\text{M}'$ et des phosphites neutres $\text{PhO}^2\text{HM}''^2$; on les prépare en faisant agir l'acide phosphoreux sur les oxydes métalliques.

Sous l'influence de la chaleur, ils dégagent de l'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable.

PERCHLORURE DE FER



Préparation. — On fait passer un courant de chlore dans une solution de protochlorure de fer.



On prépare d'abord la solution de protochlorure de fer. A cet effet, on traite des pointes de Paris (30 grammes) par de l'acide chlorhydrique concentré (90 grammes).

On ajoute l'acide sur les pointes par petites portions, en ayant soin de n'ajouter une nouvelle quantité d'acide que lorsque la réaction provoquée par la précédente est terminée. On pourrait encore faire agir toute la quantité d'acide sur un excès de pointes de Paris.

On chauffe légèrement afin de favoriser la réaction. Il se produit de l'hydrogène. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on filtre la solution verdâtre de chlorure ferreux. On l'introduit dans un flacon de Woulff et l'on y fait passer un courant de chlore lavé à l'eau; le gaz cède à cette dernière les traces d'acide chlorhydrique et de chlorure de manganèse qu'il peut entraîner.

Le courant gazeux doit être continué pendant longtemps. La solution passe peu à peu au jaune-rougeâtre par suite de la transformation de FeCl^3 en Fe^2Cl^6 .

On reconnaît qu'elle est complète, lorsque la liqueur ne

donne plus de précipité par le ferricyanure de potassium. Une fois ce but atteint, on chauffe jusque vers 50° la solution obtenue et on l'agite à l'air pour chasser le chlore en excès qu'elle retient en dissolution. On peut atteindre le même but en dirigeant dans le produit, au moyen d'un tube de verre, l'air d'une soufflerie hydraulique.

La température à laquelle on opère ne doit pas être supérieure à 50° ; car, s'il en était ainsi, le produit se décomposerait, brunirait et contiendrait bientôt, en même temps que de l'HCl libre, du sesquioxyde de fer hydraté, soluble dans l'eau, mais précipitable par certains composés, par le sel marin, par exemple.

On ramène ensuite la solution de chlorure ferrique à marquer 30° Baumé par l'addition d'une quantité suffisante d'eau distillée.

Sa composition est alors présentée en centièmes par :

Chlorure ferrique anhydre . . .	26 gram.
Eau	74 —

Impuretés. — 1° Peut renfermer de l'eau en excès. Il doit avoir une densité de 1,26.

2° Peut être acide par l'HCl libre.

3° Peut renfermer du Cl libre qu'on reconnaît à l'odeur.

4° Il peut y avoir du FeCl^3 non transformé ; il précipite alors par le ferricyanure de potassium en bleu.

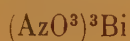
Propriétés. — Le chlorure ferrique est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions alcooliques et éthérées, sous l'influence de la lumière, se décomposent ; il y a production de chlorure ferreux et de chlore qui agit sur le dissolvant.

Usages médicaux. — On l'emploie à l'extérieur comme astringent et hémostatique.

A l'intérieur, il agit comme hémostatique ; on l'administre alors très dilué dans de l'eau sucrée, ou bien encore sous forme de sirop. Ce dernier est très altérable.

Incompatibilités. — Alcalis, carbonates alcalins, tannins, gommes, mucilages, sels de mercure et d'argent, arséniates et arsenites, kermès, benzoates.

NITRATE ACIDE DE BISMUTH



Le nitrate acide de bismuth est le nitrate normal de bismuth.

Préparation.— On le prépare en traitant le bismuth métalloïdique par l'acide nitrique et faisant cristalliser.

On traite 20 gr. de bismuth purifié par 46 gr. d'acide azotique, de densité = 1.383 ou 40° Baumé, et 44 centimètres cubes d'eau. On ajoute le bismuth finement concassé peu à peu afin d'éviter une action trop vive. Une vive réaction a lieu, des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance et le métal se change en azotate :



On laisse déposer, puis on décante. On évapore la liqueur limpide à consistance de sirop ; par refroidissement, il se dépose des cristaux de nitrate de bismuth.

On lave les cristaux avec de l'eau additionnée du quart de son poids d'acide nitrique, on égoutte et on sèche à l'air libre sans chauffer.

Propriétés. — Il cristallise en prismes transparents, solubles dans l'acide nitrique étendu, mais décomposables par l'eau.

C'est la décomposition produite par l'eau qui est la base du sous-nitrate de bismuth.

Chauffé à 150°, il se transforme en azotate de bismuthyle; à 260°, la réduction est complète et il est décomposé en oxyde de bismuth,

Sert surtout à préparer le sous-nitrate de bismuth AzO^3BiO (azotate de bismuthyle), et comme ce dernier est assez employé à l'intérieur en médecine et à des doses assez fortes, il faut l'obtenir pur.

Il faut donc employer, pour sa préparation, du bismuth purifié.

Purification du bismuth. — On maintient le bismuth en fusion, pendant quelque temps, en présence d'une certaine quantité de nitrate de potasse. Ce dernier oxyde le soufre et l'arsenic, on sépare la scorie formée par ces produits. Le bismuth, ainsi obtenu, n'est pas chimiquement pur, mais il ne contient pas d'arsenic et peut servir pour la préparation du sous-nitrate de bismuth.

CÉRAT DE GALIEN

Cire blanche	100 gr.
Huile d'amandes douces.	400 —
Eau distillée de rose.	300 —

Faites liquéfier la cire dans l'huile à la chaleur du bain-marie. Coulez dans un mortier en marbre chauffé et remuez continuellement le mélange afin d'éviter la formation de grumeaux. Quand il sera refroidi, incorporez-y l'eau de rose, que vous introduirez par petites parties.

COLLYRE DE LANFRANC. (Mixture cathérétique)

Aloës	5 gr.
Myrrhe.	5 —
Sous-acétate de cuivre	10 —
Sulfure jaune d'arsenic	15 —
Eau distillée de rose	380 —
Vin blanc.	1000 —

Réduire préalablement toutes les substances en poudre très fine, les mélanger dans un mortier et les délayer ensuite dans le vin blanc ; on ajoute l'eau de rose et on conserve le mélange dans un flacon bouché que l'on agite chaque fois, au moment d'en faire usage.

On l'emploie en applications sur les ulcères fongueux.

COLLODION RICINÉ

Préparation. — On prend :

Fulmicoton.	5 gr.
Ether rectifié du commerce.	75 —
Alcool à 95°.	20 —

On fait dissoudre le fulmicoton dans le mélange d'éther et d'alcool et on ajoute un quinzième de son poids d'huile de ricin, soit 7 grammes environ pour les quantités ci-dessus.

On obtient ainsi le collodion élastique ou riciné.

Pour obtenir un bon collodion médicinal, c'est-à-dire répondant aux conditions suivantes : 1° continuité dans l'enduit qu'il laisse sur les tissus ; 2° solidité suffisante dans la couche qu'il laisse de pyroxyle ; 3° homogénéité de la solution éthéro-alcoolique, il faut préparer convenablement le fulmicoton, qui est la base du médicament.

Préparation du fulmicoton. — C'est le procédé adopté par le codex à la suite des études faites par M. Adrian.

On prend : SO^4H^2 à 1.84.	1000
NO^3H à 1.40.	500
Coton séché à 100°	55

On verse l'acide sulfurique dans l'acide nitrique, on laisse refroidir jusqu'à 30° environ. On introduit ensuite le coton

par petites portions afin d'éviter un trop grand dégagement de chaleur. On abandonne le tout pendant 24, 36 ou 48 heures, selon que la température est voisine de 35°, 25° ou 15° centigrades. On retire, on lave pour enlever les dernières traces d'acide et on sèche avec précautions, sur des claies et à l'air.

On ne sèche pas à l'étuve, car il peut s'enflammer au-dessous de 100°.

FIN

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le 27 juillet 1893.

P. le Directeur de l'Ecole,

L'Assesseur,

F. JEANJEAN.